和田地区地下水中氟的分布特征及形成过程

时雯雯[1,2,3]，　周金龙[1,2,3]，　曾妍妍[1,2,3]，　孙　英[1,2,3]

（1. 新疆农业大学水利与土木工程学院，新疆 乌鲁木齐　830052；2. 新疆水文水资源工程技术研究中心，新疆 乌鲁木齐　830052；3. 新疆水利工程安全与水灾害防治重点实验室，新疆 乌鲁木齐　830052）

摘　要：和田地区位于新疆西南部，气候干燥，降水稀少，地下水是和田地区重要的饮用水源，查明和田地区地下水中氟的分布及成因对人体健康具有重要意义。基于新疆和田地区2002—2018年217组浅层地下水水质检测结果，运用GIS技术、数理统计法、Gibbs图及水文地球化学模拟等方法研究和田地区浅层地下水中氟的时空分布特征及形成过程。结果表明：研究区地下水中氟的变化范围为0.05~16.95 mg·L^{-1}，均值为1.38 mg·L^{-1}，超标率高达36.1%。水平方向上高氟地下水呈小范围零星分布；垂直方向上随井深的增加氟含量呈下降趋势。随时间的增加地下水氟含量呈增加趋势。地下水中的氟与水化学环境具有一定的关系，高碱度和HCO_3^-浓度会增加氟化物在地下水中的溶解度。除水文地质条件及水化学环境外，强烈的蒸发浓缩作用、水-岩相互作用及阳离子交替吸附作用控制着地下水系统中氟的迁移和富集过程。

关键词：和田地区；高氟地下水；成因分析；水文地球化学模型

氟是自然界中最具电负性及氧化性的元素，也是人体必需的微量元素之一，具有双阈值性，摄入量过高会引发氟中毒现象，过低又会导致龋齿和骨质松脆病[1]。氟可以通过空气、食物及饮用水进入人体，影响人体健康，大量的临床及实验研究表明，氟对人体健康的影响取决于饮用水中氟的含量[2]。我国《生活饮用水卫生标准》将氟的限值定为1.0 mg·L^{-1}，大于1.0 mg·L^{-1}的地下水称为高氟地下水。高氟地下水主要分布在干旱及半干旱地区，水文地球化学环境对其形成及分布具有重要影响[3-4]。新疆属于典型的内陆干旱区，地下水中氟含量相对较高。李巧等[5]和栾风娇等[6]分析了阿克苏地区和新疆南部典型平原区地下水氟含量的分布特征及其与水化学环境的关系；李玲等[7]和张杰等[8]研究表明，矿物溶解-沉淀作用、蒸发浓缩作用和阳离子交替吸附作用是和田河流域绿洲区和叶尔羌河流域平原区地下水氟富集的主要控制因素。以上研究表明，高氟地下水的形成是多种因素共同作用的结果。目前对于和田地区地下水的研究多集中在水质和水化学特征方面，对该区地下水氟的分布特征及形成过程的研究还有待进一步深化。本文在分析多种因素共同作用的基础上进行水文地球化学模拟，进一步揭示和田地区地下水中氟的时空分布特征及其形成过程，以期为当地水资源合理利用及实现粮食增产提供参考。

1　研究区概况与方法

1.1　研究区概况

和田地区位于新疆西南部，东邻巴音郭楞蒙古自治州，西连喀什地区，南越昆仑山抵藏北高原，北入塔克拉玛干腹地[9]。空间跨度为77°39′~84°91′E，34°33′~39°66′N，全区总面积24.78×10^4 km^2，占新疆土地面积的1/6。研究区春季沙尘暴、浮尘较多，夏季干热少雨，属于温带大陆性干燥气候。区内年均降水量35.6 mm，年蒸发量2159~3137 mm，年均气温由北部荒漠区（12.5 ℃）到南部山区（9.4 ℃）逐渐降低，干燥度大于20[10]。

和田地区中部平原区在构造上跨越东南坳陷与和田坳陷两个构造单元，主要出露有新近系和第

收稿日期：2021-03-30；　**修订日期：**2021-06-04
基金项目：国家自然科学基金（42067035，42007161）
作者简介：时雯雯（1997-），女，硕士研究生，主要从事干旱区地下水资源评价与保护方面的研究. E-mail: 1542094922@qq.com
通讯作者：周金龙. E-mail: zjzhoujl@163.com

四系，坳陷中沉积了巨厚的第四系松散堆积物，提供了良好的地下水储水空间[11]。冲洪积平原上部堆积物岩性为砂砾石、卵砾石，分布有单一结构潜水，水量丰富；中部为砂砾石、粗砂，分布有冲、洪积层孔隙潜水；下部为细砂、粉砂等，地下水类型为多层结构潜水-承压水，主要分布在研究区克里雅河冲洪积平原前缘，水量中等。

和田地区南部山区及低山丘陵地带降水入渗补给量很少，主要为基岩裂隙水补给地下水；山前平原区主要为地表水的渗漏补给；沙漠区干旱少雨、蒸发强烈，补给只能依靠上游地下水的潜流补给[12]。地下水径流方向总体为由南向北流动，水力坡度逐渐变缓，流速变慢。潜水蒸发蒸腾及人工开采是地下水重要的排泄方式[12]。

1.2 地下水水样采集与测试

于2018年6—7月在和田地区采集浅层地下水水样119组（潜水111组、浅层承压水8组），同时收集了2002年5组、2011年9组（潜水8组、浅层承压水1组）和2014年84组（潜水80组，浅层承压水4组）水样检测结果，其中2002年、2011年和2014年相同井位的地下水水样7组（潜水），井深为5~100 m。2018年取样点控制面积为12937 km²，地下水水质监测井密度为9.2眼·(10³km²)⁻¹，完全满足《SL183-2005地下水监测规范》内陆盆地平原区超采区地下水水质监测井密度1.0~1.6眼·(10³km²)⁻¹的要求。采样点分布见图1。水样的采集、保存及送样严格按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T164-2004)进行。2002、2012和2018年水样由新疆地勘局第二水文地质工程地质大队化验室完成，2014年水样测试由中国地质科学院水文地质环境地质研究所矿泉水检测中心完成。测试项目包括pH（现场测定）、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、NO_3^-、F^-、总硬度（TH）、溶解性总固体（TDS）等。采用阴阳离子平衡检验法计算水样的电荷平衡误差百分比，结果显示误差 $|E|<5\%$，表明数据可靠。由于2018年地下水采样点数据较多，以下分析采用2018年数据，同位点数据用于分析地下水氟含量的年际变化特征。

1.3 数据处理方法

采用Excel进行数据的整理及统计；采用ArcGIS及Surfer绘制地下水采样点分布图及氟浓度空间分布图；采用SPSS进行各离子水化学参数计算及相关性分析，采用Origin绘制氟与各离子间相关关系图；采用Grapher绘制Piper三线图、Gibbs图，采用Phreeqc软件计算饱和指数并进行反向化学模拟。

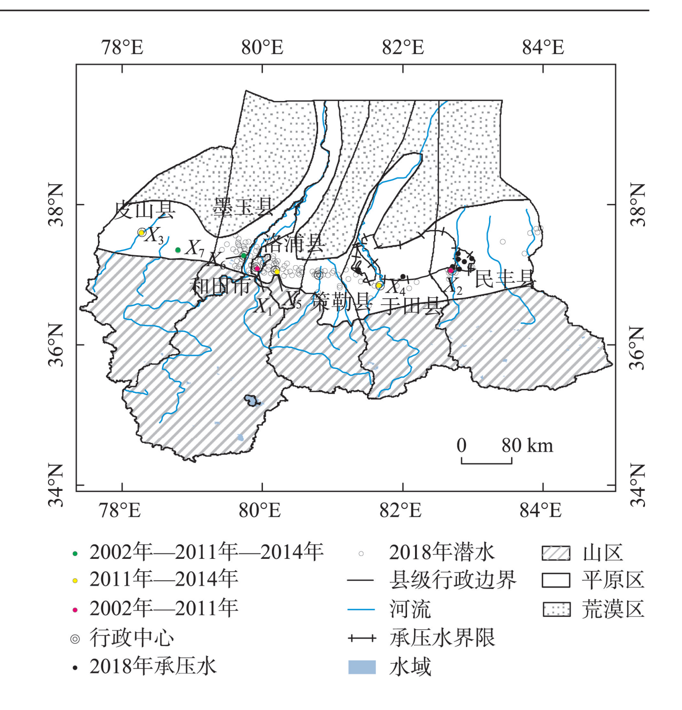


图1 和田地区地下水取样点分布（n=126，n为样本数）

Fig. 1 Distribution of groundwater sampling locations in Hotan Prefecture (n=126)

2 结果与分析

2.1 地下水化学特征及氟含量水平

根据和田地区2018年地下水中主要水化学参数（表1），pH值范围为7.01~9.63，均值为8.05，总体呈弱碱性；TDS变化范围为414.91~41282.73 mg·L⁻¹，均值为2279.70 mg·L⁻¹，主体为微咸水；阳离子质量浓度大小为$Na^+>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^+$，阴离子质量浓度大小为$Cl^->SO_4^{2-}>HCO_3^-$。pH变异系数较小，空间分布变化不大；主要离子中除Ca^{2+}外，其余离子质量浓度变异系数大，空间分布极不均匀。

根据Piper三线图可知（图2），研究区潜水及浅层承压水水样阳离子都集中在右下角，即N_a^+起主导作用，阴离子主要分布在中间偏右部位，主要为Cl^-和SO_4^{2-}，少部分区域HCO_3^-起主要作用，表明研究区浅层地下水主要受蒸发岩盐风化作用影响。潜水水化学类型以Cl·SO₄-Na·Ca、Cl·SO₄-Na·Mg、Cl·SO₄-Na型为主，浅层承压水水化学类型以Cl·SO₄-Na·Mg、SO₄-Na·Mg、Cl-Na型为主。

和田地区地下水中氟的变化范围为0.05~16.95

表1　和田地区地下水中主要水化学参数统计（*n*=119）

Tab. 1　Statistics of main hydrochemical parameters in groundwater in Hotan Prefecture (*n*=119)

类型	统计量	pH	TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	F^-
潜水	最小值	7.01	414.9	7.0	32.0	11.6	12.4	92.1	19.0	36.6	0.10
	最大值	9.63	41282.7	578.3	13582.1	401.1	760.5	14348.6	9889.7	3954.0	16.95
	平均值	8.04	2006.6	32.2	477.1	90.8	84.1	600.2	533.4	343.6	1.23
	标准差	0.46	4251.8	63.7	1387.4	61.0	111.3	1501.9	1058.5	402.6	1.84
	变异系数	5.7	211.9	197.5	290.8	67.3	132.3	250.2	198.4	117.2	150.05
	偏度	0.1	7.7	6.8	8.2	2.5	3.7	7.6	6.8	7.0	6.3
浅层承压水	最小值	7.86	536.2	9.5	65.3	32.1	29.1	99.2	146.4	85.5	0.44
	最大值	8.48	25818.2	710.0	8848.9	377.6	690.7	12364.6	3607.6	1933.1	16.20
	平均值	8.18	6068.8	143.3	1674.1	146.0	191.8	2312.8	1330.4	490.1	3.56
	标准差	0.19	8039.7	222.0	2790.0	109.8	200.2	3906.6	1168.9	567.1	4.93
	变异系数	2.3	132.5	154.9	166.7	75.2	104.4	168.9	87.9	115.7	138.4
	偏度	0.3	2.2	2.5	2.5	1.1	2.2	2.6	1.0	2.4	2.5
全水样	最小值	7.01	414.9	7.0	32.1	11.6	12.4	92.1	19.0	36.6	0.05
	最大值	9.63	41282.7	710.0	13582.1	401.1	760.5	14348.6	9889.7	3954.0	16.95
	平均值	8.05	2279.7	39.7	557.6	94.5	91.4	715.3	587.0	353.5	1.38
	标准差	0.45	4716.2	88.7	1552.0	66.9	122.4	1820.5	1084.8	417.3	2.27
	变异系数	5.6	206.9	223.4	278.3	70.8	133.9	254.5	184.8	118.1	164.7
	偏度	0.1	6.2	6.0	6.7	2.4	3.5	6.1	6.0	6.3	5.4

注：pH值无量纲，变异系数单位为%，其余统计计量的单位为mg·L⁻¹。下同。

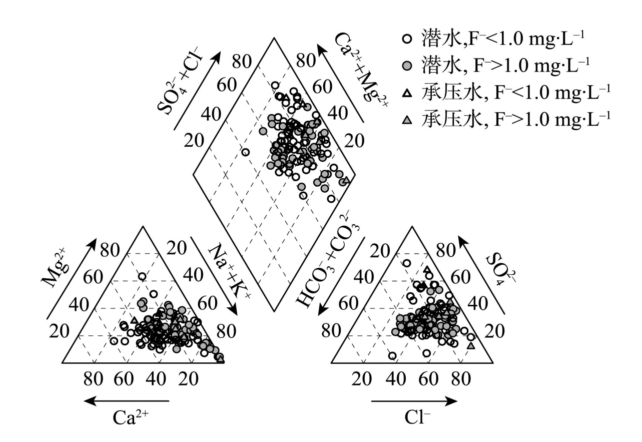


图2　和田地区地下水Piper三线图（*n*=119）

Fig. 2　Piper trilinear diagram of groundwater in Hotan Prefecture (*n*=119)

mg·L⁻¹，均值为1.38 mg·L⁻¹，超过我国《生活饮用水卫生标准》中氟的限值1.0 mg·L⁻¹，变异系数为164.7%，表明和田地区地下水中氟的分布极不均匀；地下水中氟含量>1.0 mg·L⁻¹的高氟水共计43组，超标率高达36.1%。从表2可知，潜水中HCO_3·Cl·SO_4–Na·Ca型水氟含量最低，均值为0.59 mg·L⁻¹，Cl–Na型水氟含量最高，均值为2.60 mg·L⁻¹；浅层承压水中SO_4–Na·Mg型水氟含量最低，均值为0.44 mg·L⁻¹，Cl·SO_4–Na·Mg型水氟含量最高，均值为

表2　水化学类型与F^-的关系（*n*=119）

Tab. 2　The relationship between water chemistry type and F^- (*n*=119)

地下水类型	水化学类型	F^- /(mg·L⁻¹)
潜水	HCO_3·Cl·SO_4–Na·Ca	0.59
	HCO_3·Cl·SO_4–Na·Ca·Mg	0.92
	Cl·SO_4–Na·Ca	0.68
	Cl·SO_4–Na·Mg	1.31
	Cl·SO_4–Na	1.61
	Cl–Na	2.60
浅层承压水	HCO_3·Cl·SO_4–Na·Mg	0.95
	SO_4–Na·Mg	0.44
	Cl·SO_4–Na·Ca·Mg	0.59
	Cl·SO_4–Na·Mg	6.68
	Cl·SO_4–Na	2.18
	Cl–Na	4.31

6.68 mg·L⁻¹；潜水中氟含量由高到低的水化学类型特点为矿化度较高，弱酸根离子质量浓度大于强酸根离子，承压水中强酸根离子质量浓度大于弱酸根离子。表明地下水中氟的迁移、富集受多种因素影响，主要为蒸发浓缩、离子交替吸附作用[13]。

2.2 地下水中氟的空间分布特征

2.2.1　水平分布　由和田地区2018年地下水中氟含量空间分布图可知（图3），该区以氟含量<1.0 mg·

L^{-1}地下水为主，高氟地下水呈小范围零星分布。潜水中氟含量高值区每个县市均有分布，但民丰县、于田县、洛浦县、和田市及墨玉县氟含量较高，分布范围较大；氟含量<1.0 mg·L^{-1}的潜水主要分布于南部河流出山口附近，由于该处的含水层介质颗粒相对较大，地下水流速较快，且受地貌岩相带控制，水位埋深大，蒸发作用小，加之该区地表水（氟含量0.5~0.7 mg·L^{-1}）的径流补给对地下水中的氟离子起到稀释作用，使得氟含量较低[10,12]。浅层承压水中氟含量高值区主要分布于民丰县，于田县有少量分布，氟含量<1.0 mg·L^{-1}的浅层承压水主要分布于承压水区中部。总体来看，和田地区地下水中氟的分布特征受地下水补径排条件的影响。

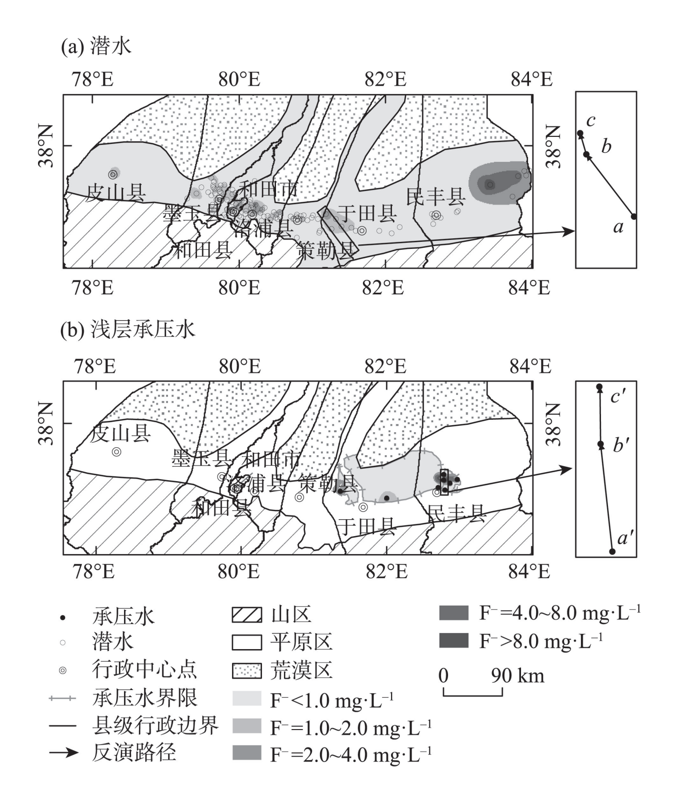


图3 和田地区地下水氟含量空间分布图及水文地球化学模拟路径（*n*=119）

Fig. 3 Spatial distribution of groundwater fluorine content and hydrogeochemical modeling path in Hotan Prefecture (*n*=119)

对比分析和田地区2018年各县市地下水的氟含量（表3），潜水中策勒县氟含量最大值及平均值均为各县市最小，墨玉县及和田县氟含量相差不大，且平均值均<1.0 mg·L^{-1}，和田市、洛浦县、于田县及民丰县氟含量高值较高，且平均值均>1.0 mg·L^{-1}；浅层承压水中民丰县氟含量高于于田县，且两者均超过氟含量限值。总体而言，和田地区各县市地下水中氟含量相近，仅民丰县地下水中氟含量偏高。

2.2.2 垂直分布 2018年和田地区地下水中氟离子含量与井深存在一定的相关性（图4），随着井深的增加，地下水中的氟含量呈先增加后减少的趋势，高氟地下水主要分布在10~40 m井深内，但40~100 m井深中也有少部分点氟含量>1.0 mg·L^{-1}，表明两个含水层间的地下水存在一定的水力联系，可能是由于上部含水层的越流补给以及山前降水形成的侧向补给所致。

2.3 地下水中氟的年际变化特征

为阐明和田地区地下水中氟含量年际变化特征，选取2002年、2011年和2014年7组（潜水）同一井位的氟含量数据进行对比分析（表4），结果表明和田地区有5组潜水氟含量呈增加趋势，其中3组增幅较大且有1组氟含量超过了1.0 mg·L^{-1}，1组氟含量呈减小趋势，1组氟含量呈先增大后减小的趋势，表明部分地区地下水有氟化物污染的风险。

2.4 地下水中氟与水化学环境的关系

地下水中F$^-$含量与水化学环境关系密切，水中不同化学组分含量对F$^-$的赋存及演化具有一定影响，各离子间的相关性分析是推测其同源性或地球化学过程的重要依据。根据2018年地下水各离子

表3 和田地区各县市地下水中氟含量对比表（*n*=119）

Tab. 3 Comparative table of fluorine content in groundwater of counties and city in Hotan Prefecture (*n*=119) /(mg·L^{-1})

类型	统计量	墨玉县(*n*=24)	和田县(*n*=9)	和田市(*n*=9)	洛浦县(*n*=28)	策勒县(*n*=17)	于田县(*n*=13)	民丰县(*n*=18)
潜水	最大值	1.96	1.19	5.06	4.65	1.06	3.88	16.95
	最小值	0.24	<0.05	0.49	0.1	0.3	0.36	0.28
	平均值	0.92	0.66	1.55	1.14	0.62	1.07	3.10
浅层承压水	最大值	–	–	–	–	–	2.83	16.2
	最小值	–	–	–	–	–	1.01	0.44
	平均值	–	–	–	–	–	1.92	4.11

注：由于皮山县取样点较少故不做分析，“–”表示无承压水取样点。

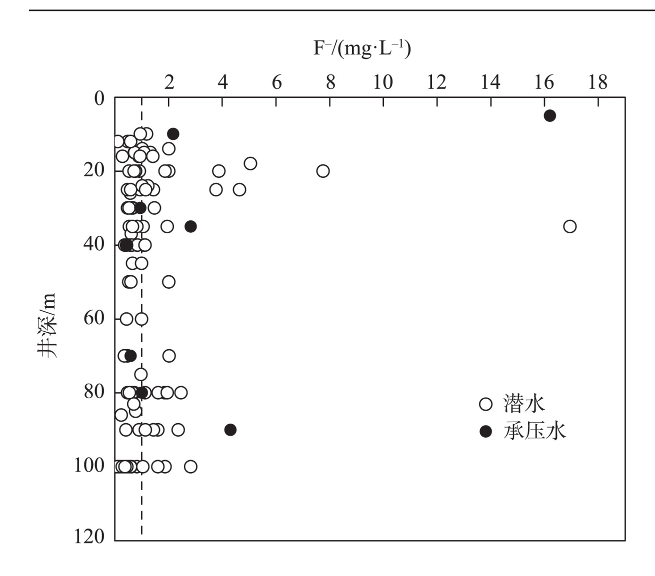


图4　地下水中氟含量与调查井深关系图(n=119)

Fig. 4　Relation between fluorine contentin groundwater and well depth (n=119)

表4　不同年份地下水氟含量对比统计(n=7)

Tab. 4　Comparative statistical table of F⁻content in groundwater at different times (n=7)　/(mg·L⁻¹)

取样点编号	2002年	2011年	2014年
X_1	0.48	0.89	–
X_2	0.33	0.38	–
X_3	–	0.44	0.46
X_4	–	0.31	0.16
X_5	–	0.79	1.50
X_6	0.37	0.70	0.40
X_7	0.22	0.27	0.60

注："–"表示本年度未取样。

间的Pearson相关关系(表5)及氟与各离子间相关关系图可知(图5)，F^-除与Ca^{2+}相关性不显著，与pH在0.05水平上显著相关外，与其他离子都为0.01水平上显著相关。研究表明，高碱度和HCO_3^-浓度会增加氟化物在地下水中的溶解度[3,14]。和田地区高氟地下水的pH值分布在7.01~9.63之间(图5a)，表明高氟地下水主要赋存于中性至碱性环境中，并且随着pH值的增加氟浓度出现增加趋势。此外，随着地下水环境中HCO_3^-浓度的增加HCO_3^-、OH^-、CO_3^{2-}与F^-发生竞争性吸附，使沉积物中的F^-释放到地下水中。高TDS可以增加离子强度使得F^-在地下水中的溶解度增大[15]。研究区TDS<4000 mg·L⁻¹时(图5b)，F^-与TDS呈正相关关系，TDS较高时相关性则不明显。F^-与K^+、Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}的关系与TDS相似(图5c～图5d、图5f～图5h)，在一定范围内，K^+、Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}的浓度较高时F^-的浓度也较高，表明盐效应对地下水中F^-的分布和富集具有一定影响。F^-与Ca^{2+}的关系在不同地区有所不同[16-18]。研究区F^-与Ca^{2+}相关性不显著(图5e)，表明有其他因素或过程使得F^-进入地下水造成两离子间负相关关系不显著。

2.5　高氟地下水的成因

2.5.1　*蒸发浓缩作用*　吉布斯图(Gibbs)是一种半对数坐标系图，可以直观显示地下水的离子特征和成因[19]。由图6可知，和田地区地下水水样的TDS值均大于100 mg·L⁻¹，且主要分布在ECD及RWD范围内，APD区不存在水样点，表明该区地下水主要受水-岩相互作用及蒸发浓缩作用影响，大气降水作用不是影响地下水离子浓度的主要控制因素，这与该区干燥少雨的气候条件是一致的。

表5　各离子间Pearson相关关系(n=119)

Tab. 5　Pearson correlation table between ions (n=119)

	pH	TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	F^-
pH	1.000									
TDS	0.229*	1.000								
K^+	0.248**	0.942**	1.000							
Na^+	0.245**	0.991**	0.946**	1.000						
Ca^{2+}	−0.197*	0.150	0.072	0.037	1.000					
Mg^{2+}	0.118	0.696**	0.562**	0.598**	0.546**	1.000				
Cl^-	0.225*	0.984**	0.977**	0.988**	0.079	0.602**	1.000			
SO_4^{2-}	0.198*	0.932**	0.782**	0.887**	0.343**	0.854**	0.857**	1.000		
HCO_3^-	0.258**	0.921**	0.857**	0.933**	−0.041	0.565**	0.900**	0.833**	1.000	
F^-	0.202*	0.411**	0.450**	0.392**	0.073	0.367**	0.397**	0.400**	0.383**	1.000

注：**表示在0.01级别(双尾)，相关性显著；*表示在0.05级别(双尾)，相关性显著。

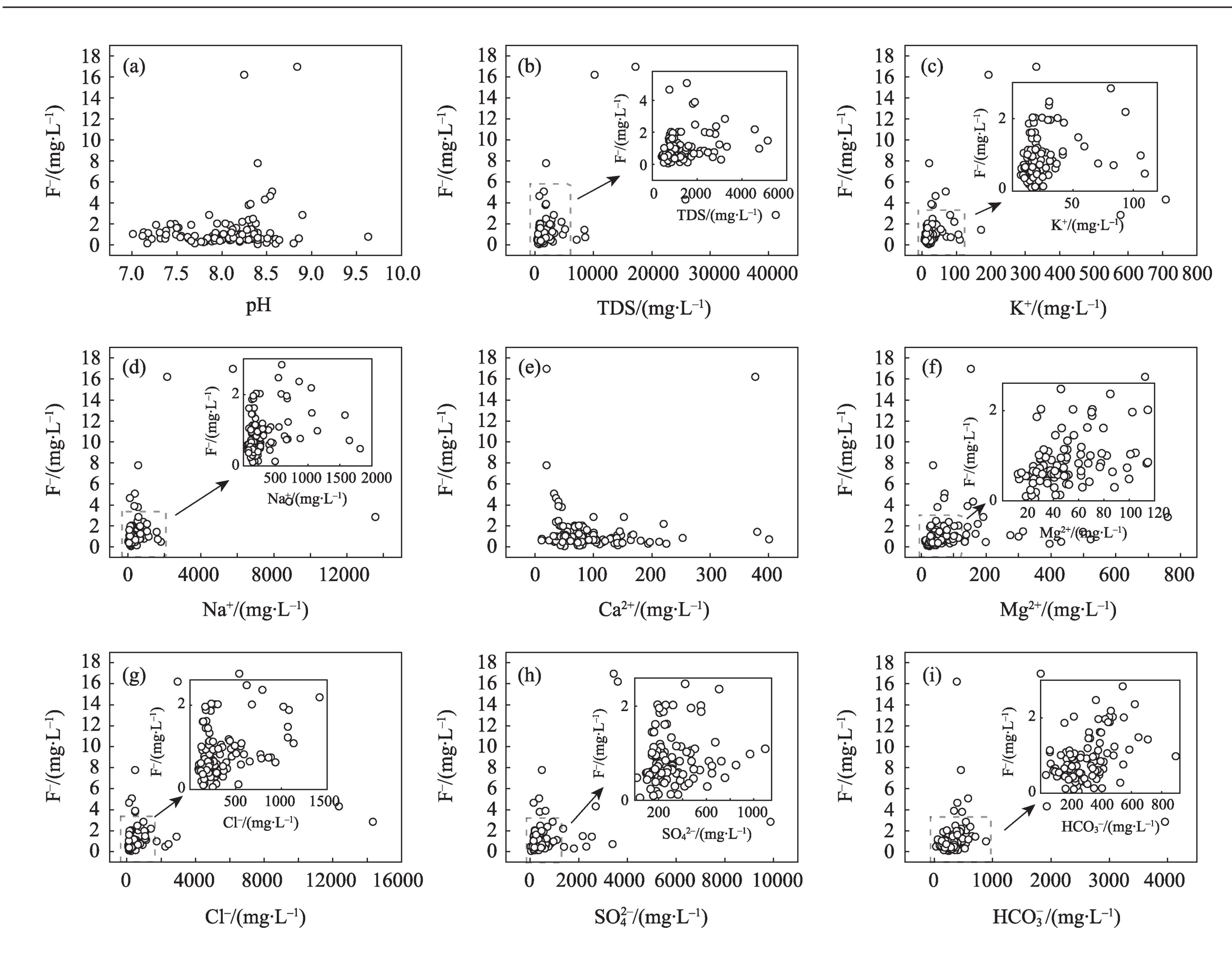


图5 地下水中氟含量与各离子间相关关系(n=119)

Fig. 5 Correlation diagram between fluorine content and various ions in groundwater (n=119)

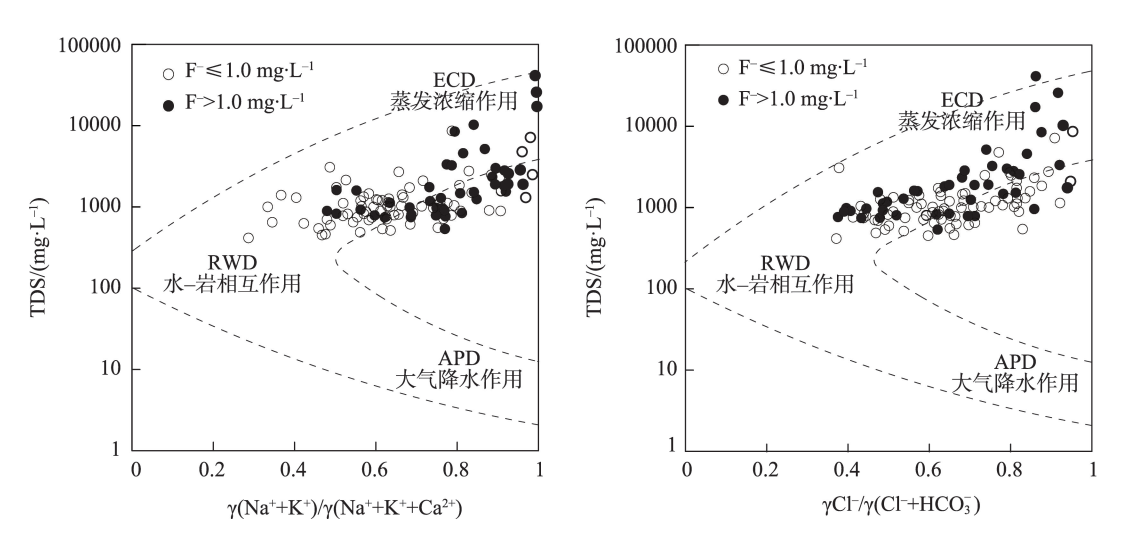


图6 和田地区地下水Gibbs图(n=119)

Fig. 6 Gibbs plots of groundwater in Hotan Prefecture (n=119)

2.5.2 阳离子交替吸附作用 阳离子交替吸附作用会引起地下水中主要阳离子含量的变化,促进含氟矿物中的氟离子向地下水环境释放[20]。该作用可通过氯碱指数(CAI)来反映离子交换过程,若CAI-1和CAI-2均为正表示地下水中的Na^+和K^+与含水层中的Ca^{2+}和Mg^{2+}发生了离子交换,若均为负表示地下水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}与含水层中的Na^+和K^+发生了离子交换,均为0则表示没有发生离子交换,

CAI指数的绝对值越大地下水中阳离子交换作用越强[21]。由图7可以看出,和田地区大部分水样的CAI为负值,且绝对值较大,表明地下水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与含水层中的 Na^{+} 和 K^{+} 发生了离子交换,该过程有助于氟化物的溶解。

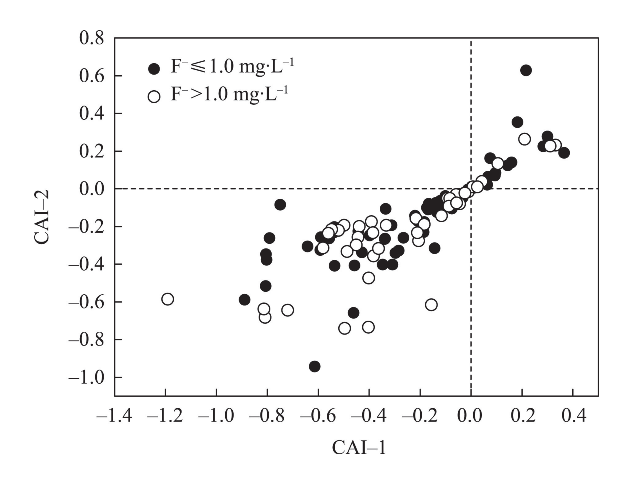


图7　地下水氯碱指数(CAI)关系图(*n*=119)

Fig. 7　Relationship between CAI-1 and CAI-2 in groundwater(*n*=119)

2.6　水文地球化学模拟

2.6.1　组分分布模型　组分分布模型又称离子络合模型,其用于研究水中氟化物浓度的热力学控制,并计算出各物质的平衡状态[18]。该过程可用各矿物的地下水饱和指数(SI)表示,当SI>0,矿物处于过饱和状态;当SI<0,矿物处于非饱和状态;当SI=0,矿物处于平衡状态[22]。由图8可知,研究区大部分地下水样点集中分布在白云石和方解石的饱和带,表明地下水与碳酸盐矿物间具有有效的相互作用,且绝大部分地下水相对于方解石(99.2%)和白云石(99.2%)均达到饱和状态,具有形成沉淀的趋势,有利于氟的富集;相对于石膏(100%)和萤石(98.3%)均处于非饱和状态,氟在适宜条件下随水迁移富集,这也与上述分析中 Ca^{2+} 与 F^- 不具有明显负相关性相吻合。总体来说,尽管萤石溶解度较低,但方解石等沉淀是萤石溶解的驱动力(公式1~公式2),这也与Su等[23-24]的研究结果一致。

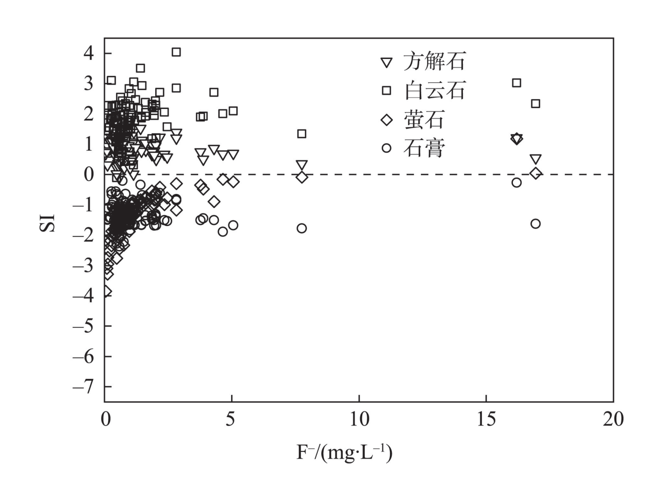


图8　地下水中氟含量与SI关系图(*n*=119)

Fig. 8　Relationship between fluorine content in groundwater and SI (*n*=119)

$$CaF_2+2NaHCO_3 \rightarrow CaCO_3+2F+2Na+H_2O+CO_2 \quad (1)$$

$$CaF_2+H_2O+CO_2(g) \rightarrow CaCO_3+2F^-+2H^- \quad (2)$$

2.6.2　反向路径模型　利用ArcGIS软件绘制地下水氟含量的空间分布(图2),颜色由浅至深表明氟含量逐渐增大,并根据地下水径流方向总体为由南向北流动,确定出两条模拟路径(图2),路径上各点的水化学分析数据见表6。结合表5并考虑地下水中常见的矿物相,选择硬石膏、方解石、白云石、萤石、石膏、岩盐和 CO_2 为可能矿物相,NaX和 CaX_2 为阳离子交换。

由反向水文地球化学模拟结果(表7)可知,潜水路径a—c中,硬石膏及方解石为沉淀状态,其余矿物为溶解状态,NaX解吸,CaX_2 被吸附,石膏的大量溶解增加了潜水中 SO_4^{2-} 及 Ca^{2+} 含量,萤石的溶解增加了 F^- 含量,大气中的 CO_2 溶解进入潜水并与含钙矿物发生反应也增加了 Ca^{2+} 的溶解度。承压水路径a′—c′模拟结果与潜水大体相同,矿物的溶解均导致 Ca^{2+}、SO_4^{2-}、Cl^- 和 F^- 增加,HCO_3^- 增加主要是由于白云石及大气中 CO_2 的溶解[25]。总体来说,研究区地下水演化过程主要为硬石膏、方解石的沉淀,白云石、萤石、石膏等矿物的溶解,这也与上述饱和指数计算显示方解石沉淀是萤石溶解的驱动力相一致,反向模拟中白云石的溶解与饱和指数计算为饱和状态相悖可能是地下水在径流过程空气中的 CO_2 溶解进入其中使白云石继续溶解以及沉淀滞后导致[25]。

3　结论

(1)和田地区地下水总体呈弱碱性,为微咸水,潜水水化学类型主要为Cl·SO₄-Na·Ca、Cl·SO₄-Na·Mg、Cl·SO₄-Na型,浅层承压水水化学类型主要为Cl·SO₄-Na·Mg、SO₄-Na·Mg、Cl-Na型。地下水中氟的变化范围为0.05~16.95 mg·L⁻¹,均值为1.38 mg·L⁻¹,超标率高达36.1%。

表6 各路径水文点分析数据(n=6)

Tab. 6 Hydrologic point analysis data for each path (n=6) /(mg·L^{-1})

参数	潜水(路径Ⅰ)			浅层承压水(路径Ⅱ)		
	a(起点)	b	c(终点)	a'(起点)	b'	c'(终点)
pH	8.64	8.28	8.32	8	8.25	8.23
TDS	535.5	8465.29	1895.74	2702.63	10249.74	4578.02
K^+	8.89	171.68	27.31	29.87	193.70	93.65
Na^+	81.90	1584.61	369.62	413.79	2170.10	1057.59
Ca^{2+}	47.34	381.14	40.12	196.82	377.58	220.66
Mg^{2+}	29.69	498.85	143.57	199.78	690.70	175.21
Cl^-	120.46	2905.16	488.92	371.29	2976.01	1417.15
SO_4^{2-}	105.37	2543.81	635.46	1391.14	3607.56	1361.67
HCO_3^-	214.92	708.26	341.92	162.35	390.61	464.03
F^-	0.44	1.42	3.88	0.44	16.2	2.18

表7 反向水文地球化学模拟结果(n=119)

Tab. 7 Reverse hydrogeochemical simulation results table (n=119) /(mol·L^{-1})

路径	潜水			浅层承压水		
	a~b	b~c	总和	a'~b'	b'~c'	总和
NaX	2.008×10^{-3}	4.594×10^{-3}	6.602×10^{-3}	8.190×10^{-3}	1.308×10^{-2}	2.127×10^{-2}
CaX_2	-1.044×10^{-3}	-2.297×10^{-3}	-3.341×10^{-3}	-4.095×10^{-3}	-5.189×10^{-3}	-9.284×10^{-3}
CO_2	6.278×10^{-3}	3.207×10^{-3}	9.485×10^{-3}	3.459×10^{-3}	4.332×10^{-3}	7.781×10^{-3}
硬石膏	-2.773×10^{1}	-2.775×10^{1}	-5.548×10^{1}	-2.772×10^{1}	-2.774×10^{1}	-5.546×10^{1}
方解石	-3.426×10^{-2}	-9.609×10^{-3}	-4.207×10^{-2}	-5.347×10^{-2}	-1.039×10^{-2}	-6.386×10^{-2}
白云石	2.070×10^{-2}	6.509×10^{-3}	2.721×10^{-2}	2.871×10^{-2}	7.526×10^{-3}	3.624×10^{-2}
萤石	3.770×10^{-5}	1.023×10^{-4}	1.400×10^{-4}	4.308×10^{-4}	5.765×10^{-5}	4.885×10^{-4}
石膏	2.776×10^{1}	2.775×10^{1}	5.551×10^{1}	2.775×10^{1}	2.776×10^{1}	5.551×10^{1}
岩盐	7.440×10^{-2}	1.313×10^{-2}	8.753×10^{-2}	8.483×10^{-2}	3.816×10^{-2}	1.230×10^{-1}

(2)和田地区地下水中氟的分布特征受地下水补径排条件的影响,高氟地下水呈小范围零星分布于中部平原区的相对低洼地带;垂向上随着井深的增加氟含量呈下降趋势,且井深在30 m之内出现高氟水的几率较大。随着时间的增加地下水中氟含量呈增加趋势。

(3)地下水中氟与水化学环境的关系表明,高碱度和HCO_3^-浓度会增加氟化物在地下水中的溶解度,且和田地区干燥的气候条件、强烈的蒸发浓缩作用、阳离子交替吸附,径流过程中水-岩相互作用导致的矿物溶解或沉淀共同导致了地下水中氟的富集。

参考文献(References):

[1] 涂成龙, 何令令, 崔丽峰, 等. 氟的环境地球化学行为及其对生态环境的影响[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1): 21−29. [Tu Chenglong, He Lingling, Cui Lifeng, et al. Environmental and geochemical behaviors of fluorine and its impacts on ecological environment [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(1): 21−29.]

[2] Fordyce F M, Vrana K, Zhovinsky E, et al. A health risk assessment for fluoride in Central Europe[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29(2): 83−102.

[3] Ali S, Thakur S K, Sarkar A, et al. Worldwide contamination of water by fluoride[J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(3): 291−315.

[4] 吕晓立, 刘景涛, 周冰, 等. 塔城盆地地下水氟分布特征及富集机理[J]. 地学前缘, 2021, 28(2): 426−436. [Lyu Xiaoli, Liu Jingtao, Zhou Bing, et al. Distribution characteristics and enrichment mechanism of fluoride in the shallow aquifer of the Tacheng Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2021, 28(2): 426−436.]

[5] 李巧, 贾瑞亮, 周金龙, 等. 新疆阿克苏地区高氟地下水化学特征分析[J]. 干旱区资源与环境, 2013, 27(12): 87−92. [Li Qiao, Jia Ruiliang, Zhou Jinlong, et al. Analysis of chemical characteristics of high-fluoride groundwater in Aksu prefecture, Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2013, 27(12):

87-92.]

[6] 栾风娇, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆南部典型地区地下水中氟的分布特征及其富集因素分析[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1203-1211. [Luan Fengjiao, Zhou Jinlong, Zeng Yanyan, et al. Distribution characteristics and enrichment factors of fluorine in groundwater in typical areas of southern Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1203-1211.]

[7] 李玲, 周金龙, 齐万秋, 等. 和田河流域绿洲区地下水中氟的分布特征及形成过程[J]. 干旱区资源与环境, 2019, 33(1): 112-118. [Li Ling, Zhou Jinling, Qi Wanqiu, et al. Distribution and formation process of fluorine in groundwater in oasis area of Hotan River Basin[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2019, 33(1): 112-118.]

[8] 张杰, 周金龙, 乃尉华, 等. 叶尔羌河流域平原区高氟地下水成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2020, 34(4): 100-106. [Zhang Jie, Zhou Jinlong, Nai Weihua, et al. Characteristics of high fluoride groundwater in plain of Yarkant river basin in Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2020, 34(4): 100-106.]

[9] 孙倩, 阿丽亚·拜都热拉. 基于GRACE卫星和GLDAS系统的地下水水位估算模型——以和田地区克里雅河流域为例[J]. 地理科学进展, 2018, 37(7): 912-922. [Sun Qian, Aliya Baidourela. Mathematical fitting of influencing factors and measured groundwater level: Take Keriya River Basin in Hotan area as an example [J]. Progress in Geography, 2018, 37(7): 912-922.]

[10] 梁冰. 水化学特征在和田河流域地表水地下水转化关系研究中的应用[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2018. [Liang Bing. The Application of Hydrochemical Characteristics on Transform Relationship Between Surface Water and Groundwater in the Hotan River Basin[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2018.]

[11] 马金珠. 新疆和田地区地下水资源及其可持续开发利用[J]. 中国沙漠, 2002, 22(3): 41-47. [Ma Jinzhu. Groundwater resources and its sustainable development in Hotan Region, Xingjiang[J]. Journal of Desert Research, 2002, 22(3): 41-47.]

[12] 曾妍妍, 吴津蓉, 周金龙, 等. 新疆和田地区地下水质量与污染现状评价[J]. 人民黄河, 2015, 37(7): 79-81. [Zeng Yanyan, Wu Jinrong, Zhou Jinlong, et al. Assessment of groundwater quality and pollution in Hotan Region of Xinjiang[J]. Yellow River, 2015, 37(7): 79-81.]

[13] 毛萌, 朱雪芹. 宣化盆地地下水化学特性及灌溉适用性评价[J]. 干旱区资源与环境, 2020, 34(7): 142-149. [Mao Meng, Zhu Xueqin. Chemical characteristics of groundwater in Xuanhua Basin and assessment of irrigation applicability[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2020, 34(7): 142-149.]

[14] Saxena V, Ahmed S. Dissolution of fluoride in groundwater: A water-rock interaction study[J]. Environmental Geology, 2001, 40(9): 1084-1087.

[15] Rafique T, Naseem S, Usmani T H, et al. Geochemical factors controlling the occurrence of high fluoride groundwater in the Nagar Parkar area, Sindh, Pakistan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1-3): 424-430.

[16] 王磊, 董少刚, 王雪欣, 等. 内蒙古托克托县"神泉"水文地球化学特征及成因研究[J]. 干旱区研究, 2020, 37(5): 1140-1147. [Wang Lei, Dong Shaogang, Wang Xuexin, et al. Hydrogeochemical characteristics and origin of "Shenquan" in Tuoketuo County, Inner Mongolia[J]. Arid Zone Research, 2020, 37(5): 1140-1147.]

[17] Yan J, Chen J, Zhang W, et al. Determining fluoride distribution and influencing factors in groundwater in Songyuan, Northeast China, using hydrochemical and isotopic methods[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 217: 106605.

[18] Keesari T, Sinha U K, Deodhar A, et al. High fluoride in groundwater of an industrialized area of Eastern India (Odisha): Inferences from geochemical and isotopic investigation[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(14):1-17.

[19] Gibbs R J. Mechanisms Controlling World Water Chemistry[J]. Science, 1970, 170(3962): 1088-1090.

[20] Rashid A, Guan D X, Farooqi A, et al. Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River Swat, Pakistan[J]. Science of The Total Environment, 2018, 635: 203-215.

[21] Wu C, Wu X, Qian C, et al. Hydrogeochemistry and groundwater quality assessment of high fluoride levels in the Yanchi endorheic region, northwest China[J]. Applied Geochemistry, 2018, 98: 404-417.

[22] 吴初, 武雄, 张艳帅, 等. 秦皇岛牛心山高氟地下水分布特征及成因[J]. 地学前缘, 2018, 25(4): 307-315. [Wu Chu, Wu Xiong, Zhang Yanshuai, et al. Distribution characteristics and genesis of high-fluoride groundwater in the Niuxin Mountain, Qinhuangdao [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(4): 307-315.]

[23] Su C, Wang Y, Xie X, et al. An isotope hydrochemical approach to understand fluoride release into groundwaters of the Datong Basin, Northern China[J]. Environmental Science Process and Impacts, 2015, 17(4):791-801.

[24] Su C, Wang Y, Xie X, et al. Aqueous geochemistry of high-fluoride groundwater in Datong Basin, Northern China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 135(1):79-92.

[25] 刘海, 康博, 沈军辉. 基于反向地球化学模拟的地下水形成作用: 以安徽省泗县为例[J]. 现代地质, 2019, 33(2): 440-450. [Liu Hai, Kang Bo, Shen Junhui. Formation of groundwater based on inverse geochemical modeling: A case study from the Sixian County, Anhui Province[J]. Geoscience, 2019, 33(2): 440-450.]

Distribution characteristics and formation of fluorinein groundwater in Hotan Prefecture

SHI Wenwen[1,2,3], ZHOU Jinlong[1,2,3], ZENG Yanyan[1,2,3], SUN Ying[1,2,3]

(1. College of Water Conservancy and Civil Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, Xinjiang, China; 2. Xinjiang Hydrology and Water Resources Engineering Research Center, Urumqi 830052, Xinjiang, China; 3. Xinjiang Key Laboratory of Hydraulic Engineering Security and Water Disasters Prevention, Urumqi 830052, Xinjiang, China)

Abstract: Hotan Prefecture is located in southwestern Xinjiang, and is characterized by a dry climate and sparse rainfall. Groundwater is an important source of drinking water in this area, therefore, determining the distribution of fluorine and the causes of the presence of this element in groundwater in the area is of great significance for human health. Based on the results of a group of 217 shallow groundwater quality tests conducted in Hotan Prefecture, Xinjiang, from 2002 to 2018, the spatial and temporal distribution characteristics and formation of fluoride in shallow groundwater were here studied using GIS software, mathematical statistics, Gibbs diagrams, hydrogeochemical simulations, and other methods. The results show that the variation range of fluorine in groundwater was 0.05−16.95 $mg \cdot L^{-1}$, with an average value of 1.38 $mg \cdot L^{-1}$, and the over-standard rate was as high as 36.1%. In terms of its spatial distribution, the high-fluorine groundwater was distributed sporadically within a small range, while vertically, the fluorine content decreased with the increase of well depth. With time, the groundwater fluorine content also showed an increasing trend, suggesting a specific relationship with the hydrochemical environment. High alkalinity and HCO_3^- concentrations will increase the solubility of fluoride in groundwater. In addition to the primary hydrogeological conditions and hydrochemical environment, strong evaporation concentration, water-rock interactions, and cation exchange adsorption have some effects on the migration and enrichment of fluorine.

Keywords: Hotan Prefecture; high-fluoride groundwater; cause analysis; hydrogeochemical model